

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-017958

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

C07D305/06

C08G 65/18

C08L 71/02

(21)Application number : 05-183459

(71)Applicant : RENSSELAER POLYTECHNIC INST

(22)Date of filing : 30.06.1993

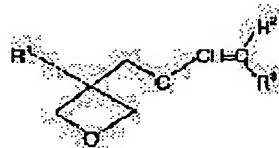
(72)Inventor : CRIVELLO JAMES V
SASAKI HIROSHI

(54) OXETHANE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel oxethane compound useful as monomer for optically initiating cation polymerization by short-time UV irradiation without exclusion of oxygen.

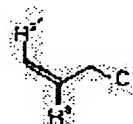
CONSTITUTION: This compound of formula I (wherein R1 represents H, a 1-6C alkyl, F, 1-6C fluoroalkyl, allyl, aryl, furyl or thienyl; R2 represents a 1-6C alkyl; R3 represents H or a 1-6C alkyl), for example 3-ethyl-3-(2-propenyloxy) methyl-oxethane is obtained by, for example, reacting hydroxymethyloxethane of formula II with an allyl halide of formula III to obtain allyloxymethyloxethane of formula IV and rearranging its aryl ether to vinyl ether in the presence of a ruthenium catalyst.



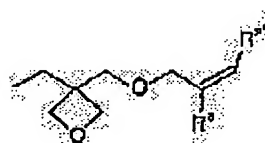
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2902269

[Date of registration] 19.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-17958

(43)公開日 平成7年(1995)1月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 305/06				
C 0 8 G 65/18	N Q L			
C 0 8 L 71/02	L Q C			

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-183459

(22)出願日 平成5年(1993)6月30日

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年、マーセル
デッカー インコーポレイテッド発行の「ジャーナル
オブ マクロモレキュラー サイエンス、ピュアー ア
ンド アプライド ケミストリー、A30巻」に発表

(71)出願人 593047909

レンセラー ポリテクニク イン스티テュ
ートRensselaer Polytech
nic Instituteアメリカ合衆国、12180 ニューヨーク、
トロイ、エイズストリート 110

(72)発明者 ジェームズ ピンセント クリペロ

アメリカ合衆国、12065 ニューヨーク、
クリフトン パーク、カールトン ロード
756

(74)代理人 弁理士 三宅 正夫 (外1名)

最終頁に続く

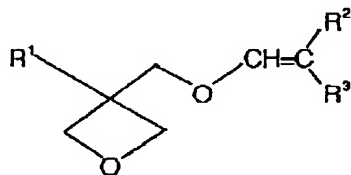
(54)【発明の名称】 オキセタン化合物

(57)【要約】

【目的】 光開始カチオン重合用の新規な3-置換オキ
セタン化合物、これらのオキセタン化合物を含む紫外線
硬化性組成物、これらの組成物の硬化法、およびその方
法によって製造される重合体を提供することを目的とす
る。

【構成】 オキセタン化合物は、式

【化1】



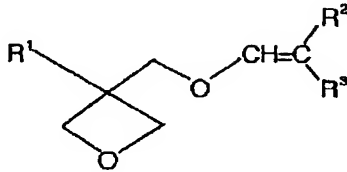
(式中、R¹は水素原子、1～6個の炭素原子を有するアル
キル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフル
オロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基ま
たはチエニル基であり、R²は1～6個の炭素原子を有す
るアルキル基であり、R³は水素原子または1～6個の炭
素原子を有するアルキル基である)で表わされる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式で示されるオキセタン化合物。

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、1～6 個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6 個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基またはチエニル基であり、 R^2 は 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^3 は水素原子または 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基である)。

【請求項 2】 請求項 1 に示される式において R^1 および R^3 が水素原子または 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基で、 R^2 が 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基であるオキセタン化合物。

【請求項 3】 請求項 1 に示される式において R^1 がエチル基で、 R^2 がメチル基で、 R^3 が水素原子またはメチル基であるオキセタン化合物。

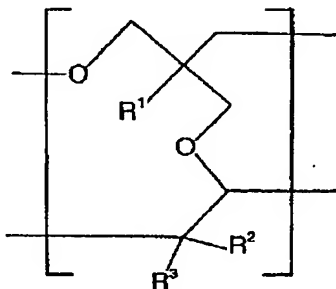
【請求項 4】 請求項 1 のオキセタン化合物とカチオン性光重合開始剤からなる紫外線硬化性組成物。

【請求項 5】 光重合開始剤がトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のオキセタン化合物とカチオン性光重合開始剤とを含む混合物を紫外線に暴露することを特徴とする架橋プロピルオキシ重合体の製造法。

【請求項 7】 下記式で示される繰り返し単位からなる架橋重合体。

【化 2】



(式中、 R^1 は水素原子、1～6 個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6 個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基またはチエニル基であり、 R^2 は 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^3 は水素原子または 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基である)。

【請求項 8】 請求項 7 に示される式において R^1 およ

2

び R^3 が水素原子または 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基で、 R^2 が 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基である架橋重合体。

【請求項 9】 請求項 7 に示される式において R^1 がエチル基で、 R^2 がメチル基で、 R^3 が水素原子またはメチル基である架橋重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光開始カチオン重合用の新規な 3-置換オキセタン化合物、これらのオキセタン化合物を含む紫外線硬化性組成物、これらの組成物の硬化法、およびその方法によって製造される重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 紫外線 (UV) 開始重合または硬化は、その速い硬化速度、非汚染性の作業環境、極めて低いエネルギー要求量等の良好な特性のため、木質のコーティング、金属の装飾および印刷産業において極めて重要になってきている。この分野における初期の開発は、多官能性アクリレートおよび不飽和ポリエステル等の光開始フリーラジカル重合に集中していた。今日でも、これらの材料は、UV 硬化塗膜等を必要とする産業において依然として隆盛を誇っており、現在の研究努力の大部分は光開始フリーラジカル重合に向けられ続けているが、イオン性光重合も多くの応用分野でかなり有望であることも十分に認められている。特に、光開始カチオン重合は、多種多様な重合性化合物 (単量体) の重合によって様々な化学的および物理的特性を実現させる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光開始カチオン重合は、酸素によって阻害されないという制限はなく、空気中で速やかに且つ完全な重合を行うことができるという利点をも有するものである。

【0003】 今日まで、光開始カチオン重合技術は、エポキシドおよびビニルエーテルという 2 種類の単量体の光重合に集中していた。特に、エポキシドの光重合では、耐熱性が良く、接着性に優れ、耐薬品性が良好な塗膜が得られる。しかしながら、従来の光硬化性エポキシドには、光重合速度がかなり遅いという欠陥がある。この要因のために、従来の光硬化性エポキシドは、速やかな UV 硬化が必要な紙およびプラスチックへの塗布というような用途には適さないものである。

【0004】 エクベルグ (Eckberg, Radtech' 90 North American Proceedings, 第 1 巻、358～370(1990)) からは、光重合用のエポキシド官能基を有する一連の線状および分枝状シリコンを開示しており、触媒および重合条件も開示している。

【0005】 一方、オキセタン化合物に関しては以下の様な開示がなされている。まず、チンスレーおよびキング (Tinsley & King, USP 3, 457, 193) からは、3-エチル-3-

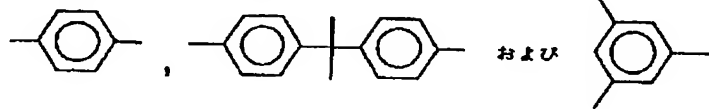
3

[[2-メチルアリル]オキシ]メチル]オキシセタンとのエポキシ化について開示している。

【0006】シュレーター(Schroeter, USP 3,673,216)は、一連の4,4-ジアルキル-2-アルコキシオキシセタンを開示しており、それらがフリーデル-クラフツ触媒により重合することができることも開示している。

【0007】米国特許第4,058,400号明細書(クリベロ)には、3,3-ビスクロロメチルオキシセタンアルコキシオキシセタンがカチオン性光重合することができることが開示されている。

【0008】ボードンブレナーおよびヴェグラー(Bodenbrenner & Wegler, DEP 1,021,858)らは、一般式 *

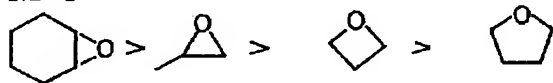


である化合物を開示している。

【0009】一方、クリベロとリー(Crivello & Lee, Radtech'90 North American Conference Proceedings, 第1巻、432~445(1990))は、速やかな重合を行う環ひずみの大きい環状脂肪族エポキシド環を有するケイ素含有多官能単量体を開示しており、これらのカチオン性光重合は、最も迅速な市販のエポキシドと比較して少なくとも100倍の速度で起こる。しかしながら開環性エポキシドを鎖中に有する同様なケイ素含有単量体は、UVによる硬化性はかなり低い。

【0010】これらの観察に基づき、クリベロとリーは、環状脂肪族エポキシド環を有するケイ素含有エポキシドの高い感受性の主な要因はこれらの化合物のエポキシド基の高い環歪みにあると結論した。エポキシドは環状エーテルのうちで最も高い環歪みを有することは周知である。したがって、あらゆる種類のエポキシドは、5員環を有するモノマーより反応性が高いと思われるオキシセタン化合物よりもさらにカチオン性UV光重合の反応性が高く、すなわちその反応性は

【化5】

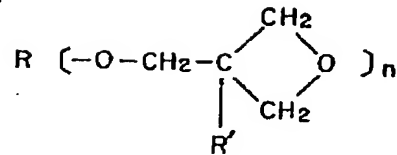


順に高くなるものと推定された。更に、多官能オキシセタン化合物は対応する多官能エポキシドよりも反応性が低いことも予想される。またオキシセタン化合物は重合することは知られているが、その重合速度についてはオキシセタン化合物を開示する文献において議論されることはなかった。

【0011】本発明者等は、種々の多官能オキシセタン化合物について、そのカチオン性光重合の反応性について検討したところ、上記の予測に反して、多官能オキシセタン化合物のカチオン性光重合性は、多官能エポキシドよりも遥かに高いことを見出して先に出願を行った(特願

4

* 【化3】



(式中、Rは2以上の原子価を有する芳香族残基であり、R'はエチル基である)を有するオキシセタン化合物を

10 開示しており、具体的には、Rが

【化4】



平5-49907号)。

【0012】

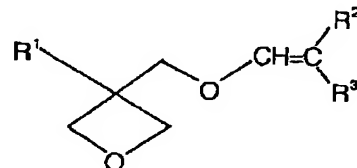
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、更にオキシセタン化合物について検討し、より重合性が大きく、その合成も容易な化合物を見出すべく努力を続けたのである。すなわち、本発明の目的は、酸素を排除する必要なしに、短時間のUV暴露により重合させることができ、また、容易に入手できる出発物質から容易に調製することができるオキシセタン化合物、該オキシセタン化合物と光重合開始剤からなる光硬化性組成物および強固で、化学的な耐性を有し、接着性を有する該オキシセタン化合物の重合体を提供することである。

【0013】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の二官能オキシセタン化合物が、紫外線により特異的に極めて高い速度でカチオン重合することを見出し本発明を完成したのである。

【0014】すなわち、本願における第一の発明は、下記式で示されるオキシセタン化合物に関するものである。

【化6】



(式中、R¹は水素原子、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1~6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基またはチエニル基であり、R²は1~6個の炭素原子を有するアルキル基であり、R³は水素原子または1~6個の炭素原子を有するアルキル基である)。

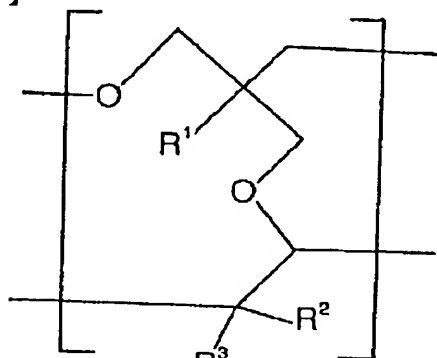
40 【0015】本願における第二の発明は、前記のオキシセタン化合物およびカチオン性光重合開始剤を含んで成る

紫外線硬化性組成物に関するものである。好ましい光重合開始剤は、トリアリールスルホニウム塩およびジアリールヨードニウム塩である。

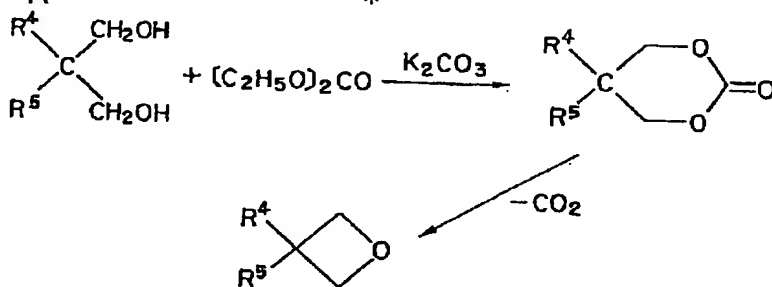
【0016】本願における第三の発明は、前記オキセタン化合物とカチオン性光重合開始剤からなる組成物を紫外線に暴露して架橋プロピルオキシ重合体を製造する方法に関するものである。

【0017】本願における第四の発明は、前記オキセタン化合物の重合によって製造される架橋重合体に関するものであり、該重合体は下記式で示される繰返し単位を有する架橋重合体である。

【化7】



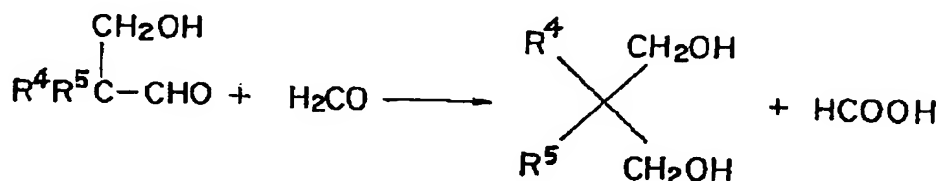
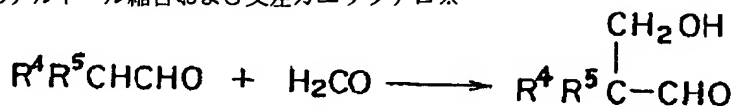
20



【0020】1,3-ジオールは、次式のように、当該技術分野に周知の方法によってホルムアルデヒドおよびカルボニル化合物のアルドール縮合および交差カニッツァロ※

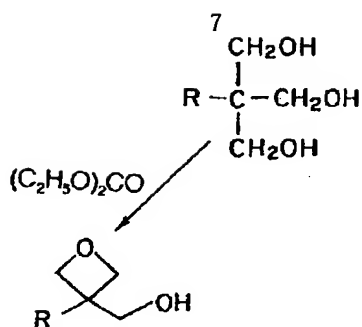
※反応によって得ることができる。

【化9】

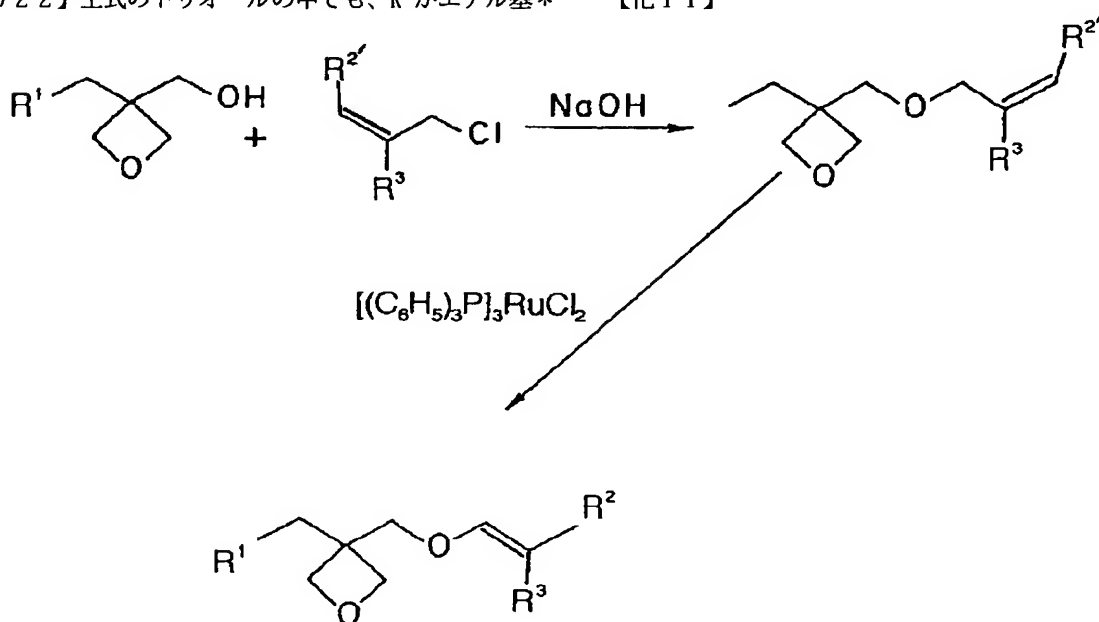


【0021】次式のように、 R^5 が CH_2OH である化合物を用いて作られるヒドロキシメチルオキセタンは、本発明のオキセタン化合物の合成に有用である。

【化10】



【0022】上式のトリオールの中でも、 R' がエチル基*



【0024】以上の反応を更に詳説すると以下のとおりである。中間体であるアリルオキシメチルオキセタンは、ハロゲン化アリルとヒドロオキシメチルオキセタン化合物を固形苛性カリと相転移触媒であるテトラ n -ブチルアンモニウムブロマイドの存在下に縮合すると、収率高く生成する。ハロゲン化アリルとしては塩化アリルや臭化アリルが使用されるが塩化アリルの場合は目的とする収率を得るための反応時間が長くなる恐れがある。塩化アリルや臭化アリルとアルコールの縮合反応は酸受容体の存在下に行われ、トリエチルアミン又はプロトンスポンジ (N,N,N',N'-テトラメチル-1,8-ナフタレンジアミン) の様な溶剤に溶解する有機塩基を有機溶剤とともに使用するか、苛性ソーダや苛性カリの様なアルカリ金属水酸化物を、所望により相転移触媒の存在下に水性溶液で使用する。アリルエーテルのプロペニルエーテルへの異性化はトリストリフェニルホスフィンルテニウムジクロライドの様な異性化触媒を用いて行われ、該異性化反応は極めて容易で数時間以内に反応は完了する。触媒として用いられたトリストリフェニルホスフィ

*であるトリオール、すなわちトリメチロールプロパンは市販されており、本発明のオキセタン化合物の合成に特に有用なものである。

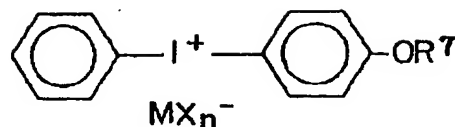
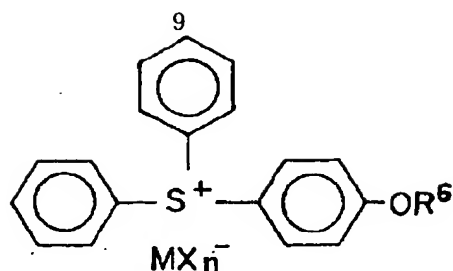
【0023】すなわち、下記式に示される様に、トリオールから得られたヒドロオキシメチルオキセタンとハロゲン化アリルを反応させることにより、アリルオキシメチルオキセタンが得られ、該アリルオキシメチルオキセタンはルテニウム触媒の存在下にアリルエーテルをビニルエーテルに転移させることができるため、本発明のオキセタン化合物が容易に合成される。

【化11】

ンルテニウムジクロライドは、生成化合物から除去する必要はなく、生成化合物は精製することなくカチオン性光重合に使用することができる。異性化触媒としてトリストリフェニルホスフィンルテニウムジクロライドは好ましいものであるが、他に例えば、ロジウム、パラジウム、またはプラチナ等に基づく異性化触媒として公知の多数の白金族触媒を使用することができる。この異性化反応は原則的には t -ブトオキサイドカリの様な強塩基の存在下に行われる。ビニルエーテルを有するオキセタン化合物は R^2 と R^3 に起因してE体(トランス)、Z体(シス)またはそれらの混合物として得られる。

【0025】本発明のオキセタン化合物は、多種多様なカチオン性光重合開始剤により光重合することができる。カチオン性光重合開始剤のうちで本発明にとり好ましいものは、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩およびフェロセニウム塩である。典型的な、極めて有用な光重合開始剤を下記に示されるものである。

【化12】



(式中、 R^6 および R^7 は 1～18 個の炭素原子を有する様々な長さのアルキル鎖であり、M は金属原子、典型的にはアンチモン原子であり、X はハロゲン原子である)。

【0026】前記の光重合開始剤はオキセタン化合物に対して 0.1～20 重量%の濃度で用いることができる。光重合開始剤の外に、光増感剤を加えて、電磁スペクトルの可視および UV 領域の感度の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリベロ (Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)) が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジノオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントンおよびベンゾフラビンがある。

【0027】本発明の光硬化性組成物は、様々な光源、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステン-ハロゲン複写ランプおよび周囲の日光からの照射光に暴露して硬化することができる。これらのランプは、波長が約 1848 オングストローム～4000 オングストローム、好ましくは 2400 オングストローム～約 4000 オングストロームの光を透過することができる管球を有しているものでよく、管球は、石英またはパイレックス製のものでもよい。UV ランプを用いるときには、基材に対する照射線量は、少なくとも 0.01 ワット/平方インチであって、1～20 秒以内で硬化を行う。硬化は例えば、紙または金属塗装ライン上で連続的に行うことができるようにするのが好ましい。

【0028】本発明の硬化性組成物は、100 部のオキセタン化合物当たり 100 部までの量で無機充填剤、染料、顔料、増量剤、粘度調節剤、処理剤、および UV 遮断剤のような不活性成分を含むことができる。硬化性組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリートおよびセラミックのような基材に適用することができる。

【0029】本発明の硬化性組成物を用いることができる用途としては、例えば、保護、装飾および絶縁用塗料、注形用化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁材料、織物被覆剤、積層材料、含浸テープおよび印刷プレートがある。本発明のオキセタン化合物は反応性希釈剤としても有用であり、多官能オキセタンまたはエポキシドの粘度を低下させたり反応性を改善するために、種々のカチオン性光重合組成

物に併用することができる。

【0030】

【作用】アリルエーテルに比較してビニルエーテルの付加したオキセタン化合物の重合性が大きい理由は不明であるが、光重合開始剤の光分解により生成した強酸に対する反応性がオキセタン環よりビニルエーテル基のほうが高く、プロトンの生成が早く、結果としてそのプロトンを安定化するためにオキセタン環が次々に付加していくため、高い光カチオン重合性を示すものと思われる。

【0031】

【実施例】下記の例は、例示のためのものであり、制限のためのものではない。

【0032】オキセタン化合物の合成

参考例 1 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン

マグネティックスターラー、温度計、冷却器、蒸留ヘッドおよび受器を備えた 150ml 丸底フラスコに、トリメチロールプロパン 67.0 g (0.5 モル)、炭酸ジエチル 59.0 g (0.5 モル) および水酸化カリウム 0.05 g を無水アルコール 2ml に溶解した混合物を入れた。混合物を、容器温度が 105℃ より低い温度になるまで還流した後、ヘッド温度を 76～78℃ に保持して蒸留した。容器温度が 145℃ になるまで、蒸留を継続した。次いで、容器温度を 140～150℃ に保持したまま、圧を 15 mmHg まで徐々に下げた。180℃ を上回る温度に加熱したところ、二酸化炭素は速やかに蒸発し、生成物のほとんどは 100～160℃ で蒸留できた。高効率カラムで再蒸留を行ったところ、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 43.9 g を得た (収率: 76%、沸点: 114～115℃、16 mmHg)。

$C_6H_{12}O_2$ の分析、計算値: %C, 62.04; %H, 10.41

実測値: %C, 62.01; %H, 10.48

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) = 0.85-0.95 (t, 3H, CH_3-CH_2); 1.65-1.80 (q, 2H, CH_2-CH_2); 2.5 (s, 1H, -OH); 3.7 (s, 2H, $-CH_2O$ H); 4.4-4.5 (dd, 4H, $-O-CH_2-$ オキセタン環)。

【0033】

参考例 2 3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン

マグネティックスターラーを備えた 300ml 丸底フラスコ中、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 23.2 g (0.2 モル) を臭化アリル 48.4 g (0.4 モル) に溶解したものおよび水酸化カリウムの 50 重量%水性溶液 50 g に、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド 1.0 g を 0℃ で激しく攪拌しながら加えた。24 時間後に、

ジクロロメタン100mlおよび水100mlを反応混合物に加えた。有機相を水で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。残渣を真空蒸留により精製したところ、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン28.6gを得た(収率:92%、沸点:55℃、1.5mmHg)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH_3-CH_2); 1.7-1.8(q, 2H, CH_2-CH_2); 3.5(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 4.0-4.1(d, 2H, $\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.4-4.5(dd, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2$ -オキセタン環上); 5.1-5.3(m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.8-6.0(m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)。

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ の分子量、計算値:156、質量分析装置測定値(M+1):157。

【0034】参考例3 3-エチル-3-メタリルオキシメチルオキセタン

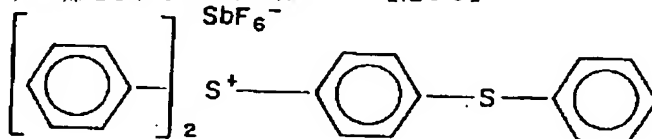
3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン11.6g(0.1モル)と臭化メタリル18.1g(0.2モル)を用いた以外は参考例2と同様に反応を行い、無色油状の3-エチル-3-メタリルオキシメチルオキセタン15.3gを得た(収率:90%、沸点:75℃、2.0mmHg)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH_3-CH_2); 1.7-1.8(s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2$, q, 2H, CH_3-CH_2); 3.5(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 3.9(s, 2H, $\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 4.4-4.5(dd, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2$ -オキセタン環上); 4.9-5.0(d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ の分析、計算値:%C, 70.55; %H, 10.66、測定値:%C, 70.12; %H, 10.81。

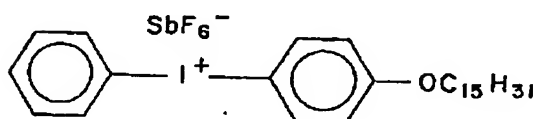
【0035】実施例1 3-エチル-3-(2-プロペニルオキシ)メチルオキセタン

還流冷却器、温度計およびマグネティックスターラーを備えた50ml丸底フラスコに、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン15.6g(0.1モル)を入れ、更に30



光重合開始剤 (P I-2)

【化14】



【0038】上記のオキセタン化合物の光重合速度は、紫外線により時間とともに進行する重合反応を追跡する

* き代わっていた。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH_3-CH_2); 1.6(m, 3H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 1.7-1.85(q, 3H, CH_3-CH_2); 3.7-3.9(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{E}, \text{Z})$); 4.4-4.5(dd, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2$ -オキセタン環上); 4.4-4.9(m, 1H, $\text{OCH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{E}, \text{Z})$); 6.0-6.3(m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{E}, \text{Z})$)。

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ の分子量、計算値:156、質量分析装置測定値(M+1):157。

【0036】実施例2 3-エチル-3-(2-メチル-2-プロペニルオキシ)メチルオキセタン

3-エチル-3-メタリルオキシメチルオキセタンの17.0g(0.1モル)と $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RuCl}_2$ の0.192g(0.002モル)を用い、120℃で24時間加熱した以外は実施例1と同様に反応させた。生成物の $^1\text{H NMR}$ 分析の結果、メタリル基は定量的にイソブテニル基に転換していた。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH_3-CH_2); 1.5-1.6(2s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$); 1.7-1.8(q, 6H, CH_3-CH_2); 3.8(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 4.4-4.5(dd, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2$ -オキセタン環上); 6.4(s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$)。

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ の分析、計算値:%C, 70.55; %H, 10.66、測定値:%C, 68.55; %H, 10.53。

【0037】オキセタン化合物の光重合特性の測定

上記参考例及び実施例で得た各種オキセタン化合物の光重合特性を以下の様に測定してそれらの比較を行った。以下の説明において各オキセタン化合物について以下の略号を用いた。

参考例1のオキセタン化合物	E T
参考例2のオキセタン化合物	A L
参考例3のオキセタン化合物	M A L
実施例1のオキセタン化合物	P Y
実施例2のオキセタン化合物	I B Y

光重合開始剤として下記のオニウム塩を用いて光重合を行った。光重合開始剤 (P I-1)

【化13】

手段として赤外線分析計で、連続的に消滅又は発生する特徴的な赤外線吸収帯を測定する方法(リアルタイムIR法)を使用した。この方法及び装置についてはデッカーにより先に詳細に報告されている(C. Decker & K. Moussa, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed., 28, 3429(1990))。装置としては、バックサイエンティフィックモデル500(Buck Scientific Model 500)赤外線分析計の試料側光路にユベックス株式会社(UVEXS Co.) SCU 110紫外線ランプからガラス製光ケーブルで直接紫外線を送ることができるようにし、該紫外線

によりポリエチレンフィルム上に薄く塗布された化合物を重合させ、その構造変化を直接赤外線分析計で測定できる様になっているものである。この分析手段は薄いフィルム中で進行している重合反応を瞬間的に且つ定量的に追跡するには優れた方法であり、観測する赤外線吸収帯としてはオキセタン化合物の特徴的な環状エーテルの 980 cm^{-1} 吸収帯を選択し、その消失を観測した。又、ビニルエーテルの 1660 又は 1680 cm^{-1} のシャープで強い吸収帯の消失も観測した。光重合開始剤としては*

表 1

化合物	光重合開始剤	$R_p/[M_0]s^{-1}$
ET	PI-2	1.2
AL	PI-2	2.0
MAL	PI-2	2.2
PY(ox)	PI-2	6.6
IBY(ox)	PI-2	2.7
PY(vinyl)	PI-2	0.97
IBY(vinyl)	PI-2	0.50
PY(ox)	PI-1	2.4
IBY(ox)	PI-1	1.0
PY(vinyl)	PI-1	3.1
IBY(vinyl)	PI-1	0.09

【0040】図1、2及び3にオキセタン化合物の光重合反応の経時的進行度を示した。図1からオキセタン化合物ET、AL及びMALは略同様な重合反応性が認められるのに対し、図2（図1が150秒間であるのに対し50秒間）、図3（20秒間）から明らかな様に本発明のオキセタン化合物は著しく高い重合性を示した。すなわち、化合物PYおよびIBYは20秒で60及び30%の転換率であるのに対して、化合物ET（3-ブトキシメチル-3-エチルオキセタン）は5%以下の転換率であった。

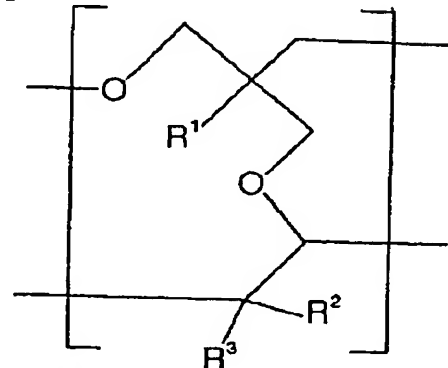
【0041】以上の結果から明らかな様に、本発明のオキセタン化合物は、重合性のオキセタン環とビニル基を有し、重合速度の差は存在するが、いずれも光重合するため、より長い時間照射すれば、それらの2つの基は反応し、下記繰返し単位を有する重合体を生成するものである。

* 前記の2種類を用い、濃度は、オキセタン化合物間の差異が、その分子量の差に関係なく直接比較できる様に0.5モル%とした。紫外線の照射強度は 13 mW/cm^2 とした。表1に吸収/時間曲線の最大傾斜から求めた $R_p/[M_0]$ を示した。 $R_p/[M_0]$ は、化合物の初期における反応性比を示すものである。

【0039】

【表1】

【化15】



(ポリマーの構造式)

【0042】

【発明の効果】本発明のオキセタン化合物は、酸素の存在下でも、紫外線により特異的に極めて高い速度でカチ

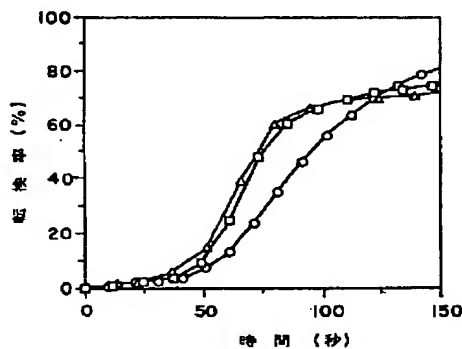
オン重合するうえ、構造も簡単で容易に入手できる出発物質から容易に調製することができるという優れたものであり、保護、装飾および絶縁用塗料、注形用化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁材料、織物被覆剤、積層材料、含浸テープおよび印刷プレート等に硬化性組成物として使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

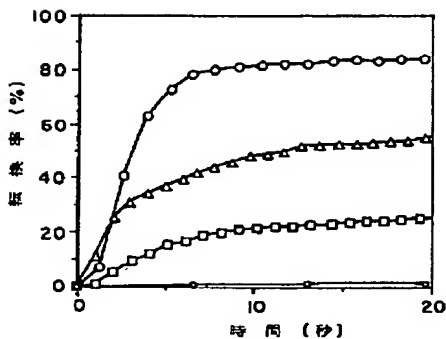
【図1】図1はオキセタン化合物ET、AL及びMALを光重合開始剤PI-2を用いて紫外線重合した際の転化率と時間（150秒）の関係を示した図であり、○はET、△はAL、□はMALを示す。

*

【図1】



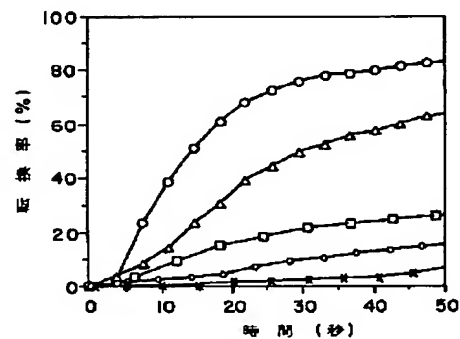
【図3】



* 【図2】図2はオキセタン化合物ET、PY及びIBYを光重合開始剤PI-2を用いて紫外線重合した際の各官能基の転化率と時間（50秒）を求めた図であり、○はPYのオキセタン環、△はIBYのオキセタン環、□はPYのビニル基、◇はIBYのビニル基、×はETを示す。

【図3】図3はオキセタン化合物ET、PY及びIBYを光重合開始剤PI-2を用いて紫外線重合した際の各官能基の転化率と時間（20秒）を求めた図であり、○はPYのオキセタン環、△はIBYのオキセタン環、□はPYのビニル基、◇はIBYのビニル基を示す。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 裕
茨城県つくば市大久保2番東亜合成化学工業株式会社つくば研究所内